

(31)

HOLLOW POLYESTER MOLDING HAVING EXCELLENT GAS BARRIER PROPERTIES

Patent number: JP58160344

Publication date: 1983-09-22

Inventor: AKASHI TATSU

Applicant: TOYO BOSEKI

Classification:

- **international:** C08L67/00; B29C49/00; B29C49/02; B29C49/08;
B29C65/00; C08L67/02; C08L77/00; C08L77/06;
B29K67/00; B29K77/00; B29L22/00; C08L67/00;
B29C49/00; B29C49/02; B29C49/08; B29C65/00;
C08L77/00; (IPC1-7): B29D23/03; C08L67/02

- **european:**

Application number: JP19820043429 19820317

Priority number(s): JP19820043429 19820317

[Report a data error here](#)

Abstract of JP58160344

PURPOSE: To provide a hollow polyester molding having excellent gas barrier properties, by mixing a thermoplastic polyester resin with an m-xylylene group-contg. polyamide resin. **CONSTITUTION:** A hollow molded article consists of a thermoplastic polyester resin, whose main repeating unit is ethylene terephthalate, and contains 1- 100pts.wt. m-xylylene group-contg. polyamide resin such as poly-m-xylyleneadipamide homopolymer or an m-xylylene/p-xylylene adipamide copolymer per 100pts.wt. polyester resin. By incorporating the polyamide resin, the hollow molded article having remarkably improved oxygen gas barrier properties can be obrg. without deteriorating innerent méchanical properties of the thermoplastic polyester resin.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭58-160344

⑫ Int. Cl. ³ C 08 L 67/02 // B 29 D 23/03 (C 08 L 67/02 77/00)	識別記号 7142-4J	序内整理番号 6911-4J 7639-4F —	⑬ 公開 昭和58年(1983)9月22日 発明の数 1 審査請求 未請求
--	-----------------	-----------------------------------	---

(全 4 頁)

⑭ ガスバリアー性の優れたポリエスチル中空成形体

⑮ 特 願 昭57-43429
 ⑯ 出 願 昭57(1982)3月17日

⑭ 発明者 明石達
 大津市堅田2丁目1番A-103
 ⑮ 出願人 東洋紡績株式会社
 大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 節

1. 発明の名称

ガスバリアー性の優れたポリエスチル中空成形体

2. 特許請求の範囲

1. 主たる構成単位がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエスチル樹脂からなる中空成形体であつて、該ポリエスチル樹脂100質量部当りメタキシリレン基含有ポリマーD樹脂1～100質量部を含有してなることを特徴とするガスバリアー性の優れたポリエスチル中空成形体。

2. 中空成形体が脚部内縫部分において少くとも一方向に配向していることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載のガスバリアー性の優れたポリエスチル中空成形体。

3. 発明の詳細な説明

本発明はガスバリアー性に優れたポリエスチル中空成形体に関する。さらに詳しくは熱可塑性ポリエスチル樹脂を主たる構成単位とする中空成形体

ド樹脂との複合混合からなるガスバリアー性に優れた中空成形体に関するものである。

従来からポリエチレンテレフタレートを主体とする熱可塑性ポリエスチル樹脂は、その素材の優れた力学的性質、ガスバリアー性、耐薬品性、保香性、衛生性などに着目されて各種の容器、フィルム、シートなどに加工され、包装材料として広範に利用されている。特に近年プロー成形技術と共に二軸延伸吹込成形技術の向上によりびんや瓶といつた中空容器としての利用も目覚しいものがある。

然しながらポリエチレンテレフタレートを主体とする熱可塑性ポリエスチル樹脂からなる二軸配向した容器とて、万能の性能を具備しているわけではなく、特に充填する内容物がガスバリアー性を要求する食品の容器としてほその性能に対するガスバリアー性の不足から不適当であつた。

本発明者は、熱可塑性ポリエスチル樹脂がもつ優れた力学的性質を何ら損なわず、また实用的適性を保ちつつ、ガスバリアー性をもつた中空成形

べく調査研究を重ね、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂の挙動により問題点の解決を見出し、本発明に至つた。すなわち、本発明はエチレンテレフタレートを記述する総返し単位とする熱可塑性ポリエスチル樹脂からなる中空成形体であつて、該ポリエスチル樹脂 100 質量部当り、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂 1 ~ 100 質量部を含有してなることを特徴とするガスバリアー性の優れたポリエスチル中空成形体である。

本発明でいうエチレンテレフタレートを主とする総返し単位とする熱可塑性ポリエスチル樹脂とは、通常酸成分の 80 モル % 以上、好ましくは 90 モル % 以上がテレフタル酸であり、グリコール成分の 80 モル % 、好ましくは 90 モル % 以上がニチレングリコールであるポリエスチルを意味し、残部の他の酸成分としてイソフタル酸、ジフェニルエーテル 4,4'-ジカルボン酸、テフタレン 1,4-二酸化 4,4'-ジカルボン酸、アクリル酸、セバシン酸、ダカシ 1,10-ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、また他のグリコール成分としてブ

- 3 -

レンジアミンと、炭素数が 6 ~ 20 個の α,ω -脂肪族ジカルボン酸とから生成された構成単位を分子鎖中に少くとも 10 モル % 含有した組合体が挙げられる。

これらの組合体の例として以下にメタキシリレンアミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスペラミド等の単独組合体、およびメタキシリレン/パラキシリレンアミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンビメラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアセタミド共重合体等のような共重合体、ならびにこれらの単独組合体または共重合体の成分とヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、ビペラジンのような脂環式ジアミン、パテーピス-(2-アミノエチル)ベンゼンのような芳香族ジアミン、テレフタル酸のような芳香族ジカルボン酸、2-カブロクタノのようなタクタム、2-アミノヘプタン酸のような ω -アミノカルボン酸、パラ-アミノメチル脂肪酸のよ

ロビレングリコール、1,4-ブタエンジオール、オオベンチルダリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンまたはオキシ酸として 2-オキシ安息香酸、2-ヒドロエトキシ安息香酸等を含有するポリエスチル樹脂が例示される。また各層以上のポリエスチルのブレンドに上りエチレンテレフタレートが上記範囲となるブレンドでもよい。

本発明の熱可塑性ポリエスチル樹脂の固有粘度は 0.55 以上の値であり、更に好ましくは 0.65 ~ 1.4 である。固有粘度が 0.25 条件では、容器の前駆成形体であるパリソンを透明な半晶質状態で得ることが困難であるほか得られる容器の機械的強度も不充分である。

また、本発明に使用されるメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂は、メタキシリレンジアミン、もしくはメタキシリレンジアミンと含量の 80 % 以下のパラキシリレンジアミンを含む組合せシリ

- 4 -

合体等が挙げられる。上記の共重合体においてパラキシリレンジアミンは全キシリレンジアミンに対して 80 % 以下であり、またキシリレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから生成された構成単位は分子鎖中に少くとも 10 モル % 以上である。

メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂(以下 β 構成と略記)自体本来は非晶状態では脆いため、相対粘度が通常 1.5 以上であることが必要であり、好ましくは 2.0 ~ 4.0 である。

従来ガスバリアー性樹脂として公知のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物板それ自体が結晶性樹脂であるため、熱可塑性ポリエスチル樹脂に添加すると延伸プロセス成形性が損われるほか、得られた中空成形体はバール状に失透し実用上透明容器としての機能を有しないし、期待したガスバリアー性も得ることが困難である。

また、ステレン-アクリロエトリル共重合体を添加した場合には、そのガラス転移温度(T_g)が

は充分延ばされないという欠点を有している。更に非晶性樹脂であつて延伸を施しても配向結晶化を誘起しないため、既存延伸応力により容易に変形するという欠点も有している。

これらの樹脂に対しヨリ樹脂自体本来は結晶性樹脂であるが比較的 T_g が高いため、溶融状態からの急冷凍結により非晶化されやすく、熱可塑性ポリエスカル樹脂ヨリ樹脂を押出機中で溶融混練して混合線成物ペレットを作り放ペレットを中空成形機で成形する方法等が例示される。

また熱可塑性ポリエスカル樹脂ヨリ樹脂の層状成形物を粉碎機で中空成形器に供給可能な状態に粉碎し、中空成形機で成形する方法も可能である。

中空成形側による成形に関しては、従来のポリエスカル樹脂の中空成形と何等変ることなく行なうことができる。例えば一枚にダイレクトブローと呼ばれる押出吹込成形やインフレクションブローと呼ばれる成形で、パリソンを射出成形後充分に冷却しないうちに成形气体により吹込成形する方法や、さらに二輪送信ブロー成形と呼ばれる成形で射出成形または押出成形により有底開口のパリソンを作製後、延伸ブロー装置でパリソンを延伸通風、例えば $70 \sim 150$ %に開通し延伸ロッドによる軸方向の延伸と圧縮气体による周方向の延

伸を同時にまたは逐次に行って吹込成形する方法等が使用できる。

延伸により筋部肉薄部分は多くとも一方向に配向された中空成形体が得られる。

延伸倍率としては面積倍率（軸方向の延伸倍率 \times 周方向の延伸倍率）で 5 倍以上が好ましく、更には 8 ~ 10 倍が特に好ましい。最終軸方向部の肉厚は通常 0.1 mm 以上、せまい場合は 0.05 mm 以上、特に軸方向部は $0.2 \sim 1 \text{ mm}$ である。

また、上記混合樹脂から本発明状のシートを細出成形した後、繰返りにより成形した中空成形体や、混合樹脂から押出または射出成形によつて成形されたバイアを場合により延伸配向させて得られる筒体に蓋を一体化したプラスチック類であつてもよい。

本発明による中空成形体は必要に応じて着色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、熱酸化劣化防止剤、抗菌剤、滑剤、潤剤、上記以外の熱可塑性樹脂等を本発明の目的を損わぬ範囲内で含有することができる。

以下、本発明を実施例により詳しく述べる。

ヨリ樹脂をドライブレンドし、直接中空成形機で成形する方法や、所要濃度の熱可塑性ポリエスカル樹脂ヨリ樹脂を押出機中で溶融混練して混合線成物ペレットを作り放ペレットを中空成形機で成形する方法等が例示される。

また熱可塑性ポリエスカル樹脂ヨリ樹脂の層状成形物を粉碎機で中空成形器に供給可能な状態に粉碎し、中空成形機で成形する方法も可能である。

中空成形側による成形に関しては、従来のポリエスカル樹脂の中空成形と何等変ることなく行なうことができる。例えば一枚にダイレクトブローと呼ばれる押出吹込成形やインフレクションブローと呼ばれる成形で、パリソンを射出成形後充分に冷却しないうちに成形气体により吹込成形する方法や、さらに二輪送信ブロー成形と呼ばれる成形で射出成形または押出成形により有底開口のパリソンを作製後、延伸ブロー装置でパリソンを延伸通風、例えば $70 \sim 150$ %に開通し延伸ロッドによる軸方向の延伸と圧縮气体による周方向の延

- 8 -

伸を同時にまたは逐次に行って吹込成形する方法等が使用できる。

- (1) ポリエスカル樹脂の固有粘度 η : フェノール/ケトラクロロエタン = 6 / 4 (重量比) 混合溶媒を用いて 50 ℃で測定した。
- (2) ポリアミド樹脂のヨリ樹脂 1 g を 9.6 重量%硫酸 100 mL に溶解、20 ℃で測定した相対粘度。
- (3) 透明度及びベース : 東洋精機社製ベースメーターベースを用い、JIS-K 6734 準じて測定した。

$$\text{透明度} = T_2 / T_1 \times 100 (\%)$$

$$\text{ベース} = \frac{T_1 - T_2 (T_3 / T_1)}{T_2} \times 100 (\%)$$

T_1 : 入射光量

T_2 : 全光線透過量

T_3 : 漫反射による散光光量

T_4 : 装置とサンプルによる散乱光量

- (4) 透光率測定値 : 米国 MODERN CONTROLS 社製透光率測定器 OK-TRAN 100 により、1000

達した。

(mm / 容器 1 本 , 84 hr , 6 fm)

(5) 引張試験：市上 0 号のたんごく状試片を用いて東洋パールドウイン封筒テンション蛇より、チセツク間 50 mm 、引張速度 5.0 mm / 分の条件下で、降伏強度、破断強伸度を測定した (2.3.7) 。

実施例 1 ～ 5 および比較例

ポリエスチル樹脂として $\eta_{inh} = 0.78$ のポリエチレンテレフタレート (PET と略称) を使用し、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂として $\eta_{inh} = 2.2$ のポリメタキシリレンアミド (8 M 樹脂と略称) を使用し、外径 25 mm 、長さ 180 mm 、肉厚 4 mm の有底パリソンを各機製作所製ヨーリー 100 運射成形機で表 - 1 に示す成形条件で成形した。

このパリソンを自転用駆動装置のついたパリソン嵌合部にパリソン閉口端を接続し、遠赤外ヒーターを有するオーブン中で回転させながらパリソンの表面温度が 110 ℃ となるまで加熱した。このあとパリソンを吹込金型内に移送し延伸ロッドの

移動速度 2.2 cm / 秒、圧縮気体圧 2.0 kg / cm² の条件下で吹込成形し、全長 865 mm 、腹部の外径 8.0 mm 、内容積 3000 ml のビールびん形状の中空容器を得た。これらの容器の性能を表 - 2 に示す。

表 - 2

	実施例 1, 2 比較例	実施例 3	実施例 4, 5
シリンドー温度 (℃) (ホッパー側より)	850 × 285 × 285	850 × 285 × 285	285 × 285 × 285
射出圧力 (kg / cm ²) (ジグ圧)	27	28	30
金型温度 (℃)	25	16	15
射出時間 (秒)	13	10	10
冷却時間 (秒)	12	10	17

— 21 —

— 22 —

本実施例により得られた容器は比較例に示す従来のポリエチレンテレフタレート容器に比べ実用的透明度を損なわず、力学的性質の例ら軟性なく、耐熱ガス遮断性を著しく向上させたものであることがわかる。得られた容器は外壁にシリコン耐水性樹脂塗装 (コーティング) を施してもよい。

特許出願人 東洋紡織株式会社

射出機種	射出機種	引張強度		透明度	一 次 試験品数 (本)
		直部 kg / cm ²	腹部 kg / cm ²		
実例 1	95	5	10.82	77	4.9
実例 2	90	10	11.03	73	2.0
実例 3	80	2.0	11.25	63	4.0
実例 4	70	3.0	11.03	5.6	4.7
実例 5	50	5.0	11.03	4.6	6.1
比較	100	0	11.03	9.0	6.8